
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е. С. Верстаков, С. А. Коробкова

Кафедра физики ВолгГМУ

ПРОЦЕССЫ АССОЦИИИ И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

УДК 53:661.73

Исследована кинетика процессов ассоциации и образование водородных связей в растворах уксусной кислоты, анионы которой дают определенный вклад в электрохимические взаимодействия в биосистемах на молекулярном уровне. По полученным данным рассчитаны энтальпия (ΔH^\ddagger), свободная энергия (ΔF^\ddagger) и энтропия ($T \cdot \Delta S^\ddagger$) активации дипольной релаксации и вязкого течения, которые близки к энергетическим характеристикам водородной связи.

Ключевые слова: кинетика, ассоциаты, водородная связь, энтальпия, энтропия, свободная энергия, дипольная релаксация, вязкость.

E. S. Verstakov, S. A. Korobkova

ASSOCIATION PROCESSES AND H-BOND OF ORGANIC ACIDS

It was investigated kinetics of association processes and formation of H-bond in solutions of an acetic acid, the anions of which give the certain contribution to electrochemical interactions to biosystems at a molecular level. The enthalpy (ΔH^\ddagger), free energy (ΔF^\ddagger) and entropy ($T \cdot \Delta S^\ddagger$) of dipole relaxations activation and viscose flow which are close to power characteristics of H-bond were calculated due to the received data.

Key words: kinetics, associates, H-bond, enthalpy, entropy, free energy, dipole relaxation, viscosity.

Известно [9], что при физиологическом раздражении клеток передача сигнала является процессом, связанным с электрическими свойствами биологических объектов. При этом цитоплазма в состоянии покоя клеток всегда имеет отрицательный потенциал по отношению к межклеточной жидкости, а избыток положительных зарядов ионов калия внутри клеток компенсируется в основном органическими анионами, которые являются продуктами диссоциации органических кислот.

Проведенные многочисленные эксперименты и полученные данные объяснялись фазовой теорией биопотенциалов [4, 7]. В последнее время на смену фазовой пришла полиэлектролитная теория [3, 8], которая объясняет возникновение потенциала покоя и потенциала действия свойствами молекул, органических и неорганических ионов, а также их взаимодействием в полиэлектролитной среде.

Кроме того, предполагается участие в этих процессах многих других молекул и их групп (-COOH, -NH₂, -NH, OH). Между этими группами возможны химические связи, в основном типа водородной, дающие возможность возникновения структур, способствующих денатурации белков.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследовать кинетику взаимодействия молекул и анионов органических кислот с компонентами, имеющими обширную сетку водородных связей и высокую диэлектрическую проницаемость, а также ее возможный энергетический вклад в величину равновесного потенциала покоя клетки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве первого компонента нами был выбран формамид (HCONH₂), растворы которого с неор-

ганическими ионами исследованы [5], а его водные растворы во всем диапазоне концентраций не образуют ассоциатов [6], создавая лабильную сетку водородных связей. Кроме того, статическая диэлектрическая постоянная для формамида $\epsilon_s = 109,5$.

Вторым компонентом выбрана уксусная кислота (CH_3COOH), водные растворы которой содержат ассоциаты [11], а по отношению к воде она является слабым электролитом.

Волноводным методом определены действительная $\epsilon'(\omega)$ и мнимая $\epsilon''(\omega)$ части комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) на частотах 3; 3,76; 9,4 и 14 ГГц, в температурном интервале 7—50 °С. Установки калиброваны по чистым жидкостям, параметры которых взяты из [1]. Ошибки измерений составили 2—2,5 % для $\epsilon'(\omega)$ и 3—3,5 % для $\epsilon''(\omega)$. Следует отметить, что в данной работе представляла интерес только та часть общих диэлектри-

ческих потерь, которая обусловлена поляризационными процессами. Ее расчет проводился по формуле:

$$\epsilon''_p = \epsilon''(\omega) - 2\sigma/\nu \quad (1),$$

где $\epsilon''(\omega)$ — общая величина диэлектрических потерь, измеренная в диапазоне СВЧ, ϵ''_π — диэлектрические потери, обусловленные поляризационными процессами, $2\sigma/\nu$ — потери ионной проводимости, σ — удельная электропроводность, измеренная на низких частотах ($\nu = 1000$ Гц).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_s) исследованных растворов в указанном интервале температур определена методом круговых диаграмм. На рис. 1 представлена одна из них.

ТАБЛИЦА 1

Время диэлектрической релаксации τ_0 , статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s и параметр распределения α -растворов формамид — уксусная кислота

	t °C	Мольные доли уксусной кислоты										
		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\tau_0 \times 10^{12}$ с	7	59	64	68	71	74	73	71	67	62	56	-
	15	51	55	58	61	62	60	58	55	53	50	-
	25	39	42,5	46	49	51	50,5	49	47,5	46,5	45	44
	35	31	34	37	40	42	41,5	41	40,5	40	40	39,5
	50	28	29,5	31,5	33,5	34,5	34,5	34	34	34	34	33,5
ϵ_s	7	116,6	100	85	72	59	48	40	31	23	16	-
	15	113,5	97	82	69	56	45,5	37,5	29	21	14,5	-
	25	109,5	93	78,5	65	52	43	34	26	20	12	6,2
	35	105,5	88	74,5	63	51	41,5	33	25,5	19,5	12	6,3
	50	95	81	69	58	48	40	32	25	19	12	6,4
α	7	-	0,057	0,122	0,229	0,330	0,345	0,338	0,306	0,165	0,076	-
	15	-	0,047	0,099	0,187	0,268	0,338	0,262	0,259	0,105	0,070	-
	25	-	0,04	0,085	0,16	0,23	0,26	0,22	0,168	0,090	0,065	-
	35	-	0,035	0,061	0,102	0,118	0,137	0,111	0,105	0,065	0,05	-
	50	-	0,017	0,037	0,077	0,098	0,124	0,082	0,079	0,040	0,031	-

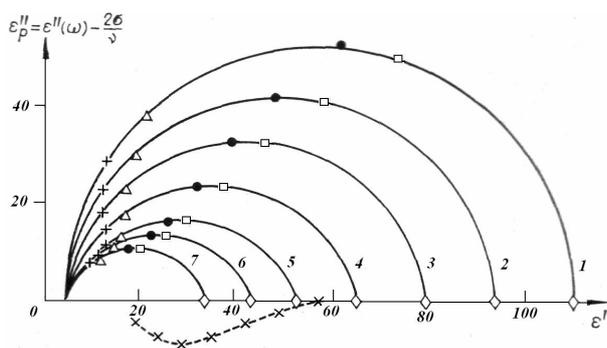


Рис. 1. Круговая диаграмма растворов формамид — уксусная кислота при 25 °С для мольных долей уксусной кислоты: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4; 6 — 0,5; 7 — 0,6. × — $\nu = 14$ ГГц; Δ — $\nu = 9,4$ ГГц; \bullet — $\nu = 3,76$ ГГц; \square — $\nu = 3$ ГГц

Вид круговых диаграмм свидетельствует о том, что основная область дисперсии исследованной системы с достаточным приближением описывается уравнением Коула-Коула [10]. Полученные значения ϵ_s , наиболее вероятного времени дипольной релаксации τ_0 , параметра распределения времен релаксации приведены в табл. 1.

При увеличении концентрации уксусной кислоты в формамиде наиболее вероятные времена релаксации τ_0 проходят через максимум в области концентрации $x_2 \approx 0,4$ (x_2 — мольная доля уксусной кислоты), что, по всей видимости, связано с образованием дополнительного числа водородных связей или с их упрочнением. Кроме того, наблюдаются отрицательные отклонения ϵ_s от аддитивности. Эти отклонения превышают возможную ошибку, которая неизбежна при графическом определении статической ДП.

Отклонения концентрационной зависимости статической ДП от аддитивности указывают на достаточ-

но сильное межмолекулярное взаимодействие в растворах и дают основание предполагать существование ассоциатов. На рис. 2 представлена зависимость $\Delta\varepsilon_\phi = \varepsilon_\sigma - \varepsilon_\sigma'$ от состава смесей формамид — уксусная кислота при 25 °С, где $\varepsilon_\sigma' = \varepsilon_{s1} \omega + \varepsilon_{s2} (1 - \omega)$, ε_{s1} и ε_{s2} — статическая ДП формамида и уксусной кислоты соответственно, ω — объемные доли уксусной кислоты.

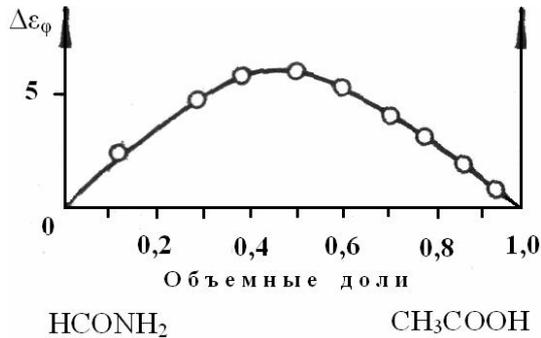


Рис. 2. Концентрационная зависимость отклонения статической диэлектрической проницаемости от аддитивности для смесей формамид — уксусная кислота при 25 °С

Отрицательные значения $\Delta\varepsilon_\phi$ и резкое уменьшение статической ДП с увеличением концентрации уксусной кислоты, по всей видимости, указывают на уменьшение количества ассоциатов в формамиде,

разрыв в них водородных связей и установление новых. Приведенная зависимость $\Delta\varepsilon_\phi$ подтверждает наличие смешанных ассоциатов типа $(\text{HCONH}_2)_l \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_r \cdot n \cdot (\text{HCONH}_2) \cdot m \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})$ с различными значениями l, r, n, m , образованных водородными связями, максимальное число которых приходится на концентрацию $\phi \approx 0,5$ ($x_2 \approx 0,4$).

Что касается параметра распределения времен релаксации α , то увеличение его с уменьшением температуры указывает на большую размытость функции распределения времен релаксации при относительно низких температурах. В свою очередь, ширина спектра распределения времен свидетельствует о том, что эти процессы не сводятся только к переориентации отдельных молекул, но затрагивают также и соседние молекулы, то есть имеют место кооперативные эффекты с образованием и разрушением водородных связей.

Между процессами диэлектрической релаксации и вязкого течения существует определенная связь, которую можно выразить посредством уравнения теории абсолютных скоростей реакций [2]. Поэтому для сравнительного анализа энергетических характеристик дипольной релаксации и вязкого течения были измерены вязкость и плотность вышеуказанных растворов, а также рассчитаны молярные объемы смесей (табл. 2—4).

ТАБЛИЦА 2

Вязкость в сПз (0,1 Па·с) растворов уксусной кислоты в формамиде

t °C	7			15		25		35		50	
x ₂	эксп.	эксп.	расч.								
0	5,750	4,375				3,300		2,685		2,040	
0,1	6,483	4,936	4,864	3,584	3,709	2,901	3,037	2,106	2,323		
0,2	6,978	5,161	5,144	3,809	3,966	3,031	3,268	2,221	2,517		
0,3	7,385	5,430	5,172	3,925	4,034	3,142	3,344	2,269	2,594		
0,4	7,664	5,555	4,951	3,985	3,902	3,241	3,256	2,274	2,543		
0,5	7,380	5,402	4,506	3,843	3,591	3,058	3,015	2,201	2,372		
0,6	6,842	4,973	3,902	3,523	3,144	2,813	2,656	2,045	2,104		
0,7	5,592	4,248	3,213	2,978	2,618	2,416	2,226	1,791	1,775		
0,8	4,085	3,212	2,517	2,375	2,073	1,936	1,774	1,476	1,425		
0,9	2,649	2,310	1,876	1,579	1,562	1,436	1,345	1,147	1,088		
1,0		1,330		1,120		0,970		0,790			

ТАБЛИЦА 3

Плотность растворов уксусной кислоты в формамиде, г/см³

x ₂ t °C	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
7	1,1450	1,1412	1,1344	1,1306	1,1237	1,1164	1,1102	1,0995	1,0888	1,0770	-
15	1,1400	1,1373	1,1295	1,1228	1,1171	1,1074	1,1007	1,0921	1,0814	1,0708	1,0542
25	1,1320	1,1263	1,1225	1,1128	1,1071	1,1005	1,0918	1,0811	1,0704	1,0588	1,0443
35	1,1250	1,1193	1,1147	1,1100	1,1023	1,0966	1,0871	1,0754	1,0658	1,0492	1,0337
50	1,1100	1,1046	1,0962	1,0909	1,0885	1,0772	1,0708	1,0604	1,0491	1,0368	1,0175

ТАБЛИЦА 4

Молярный объем смесей при 25°

x ₂	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
10 ⁶ м ³ /моль	39,753	41,259	42,813	44,393	45,986	47,595	49,110	50,068	53,068	54,976	57,190

Ошибки в измеренных значениях вязкости составляли $\pm 0,003$ сПз, плотности $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

Рассчитанные энергетические характеристики дипольной релаксации ($\Delta H_\epsilon^\ddagger$, $\Delta F_\epsilon^\ddagger$, $T \cdot \Delta S_\epsilon^\ddagger$) и вязкого течения (ΔH_η^\ddagger , ΔF_η^\ddagger , $T \cdot \Delta S_\eta^\ddagger$) представлены на рис. 3—5.

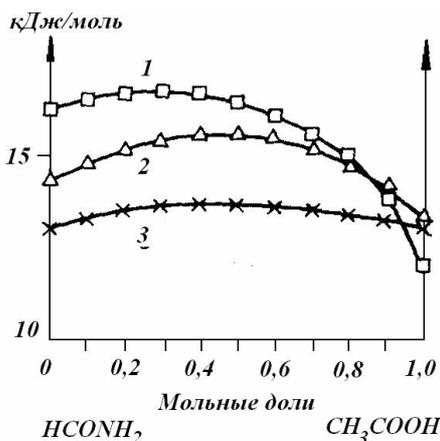


Рис. 3. Зависимости энтальпии и свободной энергии активации вязкого течения и дипольной релаксации от состава смесей: 1 — $\Delta H_\epsilon^\ddagger$, 2 — ΔF_η^\ddagger , 3 — $\Delta F_\epsilon^\ddagger$

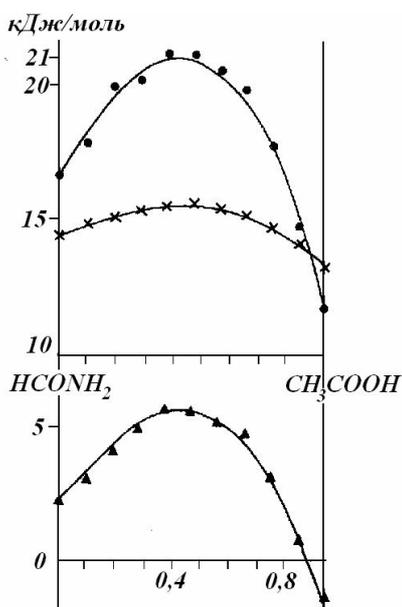


Рис. 4. Зависимость энтальпии, энтропии и свободной энергии активации вязкого течения от состава смесей: \bullet — ΔH_η^\ddagger , \times — ΔF_η^\ddagger , \blacktriangle — ΔS_η^\ddagger



Рис. 5. Зависимость энтропии активации вязкого течения и дипольной релаксации от состава смесей: 1 — $T \cdot \Delta S_\eta^\ddagger$, 2 — $T \cdot \Delta S_\epsilon^\ddagger$

Как видно из рис. 3, $\Delta H_\epsilon^\ddagger$ значения лежат в пределах 12—16 кДж/моль, что подтверждает представление о данных смесях как о растворах с водородными связями. Характер изменения энтальпии активации вязкого течения ΔH_η^\ddagger (рис. 4), ее величина в максимуме (≈ 21 кДж/моль), а также характер изменения ΔF_η^\ddagger и $T \cdot \Delta S_\eta^\ddagger$ указывают на образование водородных связей между компонентами. Соответственно достижение активированного состояния требует затраты энергии на образование дырки и на разрыв некоторого числа водородных связей, благодаря чему $\Delta S_\eta^\ddagger > 0$ при $x^2 < 0,9$ (x^2 — мольная доля CH_3COOH). Однако при $x^2 > 0,9$, $\Delta S_\eta^\ddagger < 0$. По-видимому, это можно рассматривать как указание на сравнительно слабую степень упорядоченности начального состояния.

Так как скорость реакции всегда определяется величиной свободной энергии активации, примерное равенство и симбатное изменение $\Delta F_\epsilon^\ddagger$ и ΔF_η^\ddagger , представленные на рис. 3, в пределах ошибки эксперимента можно рассматривать как свидетельство того, что процессы дипольной ориентации и вязкого течения для данных смесей, с энергетической точки зрения, имеют одинаковые или подобные активированные состояния. В связи с этим весьма характерны изменения энтропийных характеристик дипольной релаксации $T \cdot \Delta S_\epsilon^\ddagger$ и вязкого течения $T \cdot \Delta S_\eta^\ddagger$, представленные на рис. 5.

При $x^2 < 0,9$ $T \cdot \Delta S_\epsilon^\ddagger > 0$ и $T \cdot \Delta S_\eta^\ddagger > 0$, а смена знака в обоих случаях происходит при $x^2 \approx 0,9$, что, по-видимому, определяется практическим отсутствием в растворах с $x^2 > 0,9$ ассоциатов смешанного состава. В области $x^2 < 0,9$ при активации эти ассоциаты имеют менее упорядоченную структуру по сравнению с исходной. По всей видимости, активированное состояние при диэлектрической релаксации достигается в них за счет разрыва и образования водородных связей с одновременным вращением вокруг оставшейся. Так как при $x^2 < 0,9$ $\Delta S_\eta^\ddagger > \Delta S_\epsilon^\ddagger$, то, вероятно, активированное состояние при вязком течении достигается в том случае, когда обеспечен критический свободный объем за счет перераспределения водородных связей и смещения молекул в ближайшем окружении.

Дополнительные сведения о характере межмолекулярных взаимодействий в исследованной системе получены из зависимости $\bar{V}_i - V_i^0$ от состава смесей, которая приведена на рис. 6, где \bar{V}_i — парциальный молярный объем, V_i^0 — молярный объем чистого компонента.

Относительные парциальные молярные объемы компонентов $\bar{V}_i - V_i^0$ являются плавными функциями концентрации и не меняют знака во всей области составов (рис. 6). Максимум вязкости, хотя он и наблюдается при всех изученных температурах, не сингулярен (табл. 2), как не сингулярны и функции активации вязкого течения.

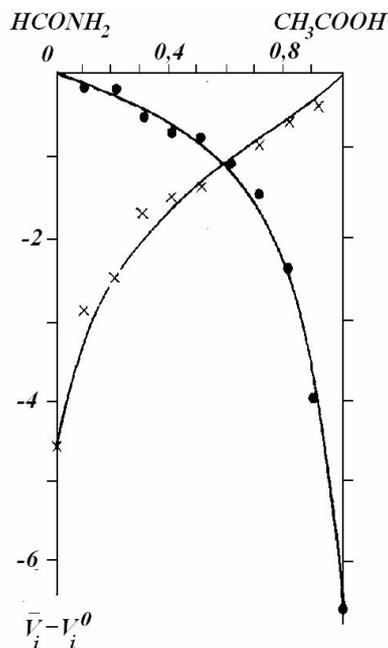


Рис. 6. Зависимость от состава смесей

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в исследуемых растворах образуются смешанные ассоциаты типа $(\text{HCONH}_2) \cdot l$, $(\text{HC}_3\text{COOH}) \cdot r$, $\text{HCONH}_2 \cdot n \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})$, $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot m \cdot (\text{HCONH}_2)$ с различными значениями l , r , n , m , образованными водородными связями.

Максимальная энергия и число Н-связей приходится на концентрацию уксусной кислоты $x^2 \approx 0,4$ (x^2 — мольная доля).

Принимая во внимание, что константа диссоциации уксусной кислоты $K_d = 1,754 \cdot 10^{-5}$, ее анио-

нов явно недостаточно для компенсации избытка положительных зарядов ионов калия в клетке.

По всей видимости, высокая диэлектрическая проницаемость (для формамида, для воды), наличие прочных водородных связей и образование смешанных ассоциатов будут являться факторами, которые ослабляют сольватную оболочку для неорганических ионов, определяющих величину равновесного потенциала покоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. — М.: Изд-во Стандартов, 1972.
2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: ИЛ, 1948.
3. Иржак Л. И. // Фундаментальные исследования. — 2006. — № 6. — С. 21—22.
4. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия: в 3 т. Т. 2. — М.: Мир, 1984.
5. Коробкова С. А. Исследование диэлектрических свойств растворов электролитов в формамиде / Актуальные проблемы экспериментальной и клинической медицины: тез. докл. 67-й открытой науч.-практ. конф. мол. ученых и студентов с междунар. участием ВолГМУ. — Волгоград, 2009. — С. 35—36.
6. Коробкова С. А. Диэлектрические свойства водно-органических систем // 16-я Всерос. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых ВолГУ. — Екатеринбург, Волгоград, 2010. — С. 468—470.
7. Насонов Д. Н. Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение. — Л.: Изд-во АН СССР, 1959. — 206 с.
8. Рубин А. Б. Биофизика: в 2 т. Т. 1—2. — М.: Высшая школа, 2000.
9. Ходжкин А. Нервный импульс. — М.: Высшая школа, 1965. — 196 с.
10. Cole K. S., Cole R. H. // J. Chem. Phys. — 1941. — Vol. 9. — P. 341—351
11. Willcott M. Robert, Inners R. R. // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 70 (10), 15 May. — P. 4562—4573.